Elektrolytische Oxydation von Aminosäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

MAX SCHMID

aus Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1920

Elektrolytische Oxydation von Aminosäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

MAX SCHMID

aus Basel.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1920

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *F. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 6. Juli 1920.

Prof. Dr. **W. Matthies,** Dekan.

DEM ANDENKEN MEINES VATERS,

MEINER LIEBEN MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0039

Elektrolyse von Glykokoll.

Unter No. 147943 meldete *M. Lilienfeld* ein Verfahren zur Darstellung von Nitro- und Amidokohlenwasserstoffen zum Patente an. Dem Autor war bekannt, dass sich Salze der Fettsäuren, insbesondere fettsaure Alkalien und einzelne Derivate derselben, unter Abspaltung der Carboxylgruppe zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivate elektrolytisch zersetzen lassen. (Vgl. *Kolbe*, A. **69**, S. 257 [1837].) Das angemeldete Verfahren zur Verwirklichung der *Kolbe*'schen Synthese unterscheidet sich vom bisherigen dadurch, dass an Stelle der Alkalisalze die Kupfersalze der Fett- und hauptsächlich der substituierten Fettsäuren in Anwendung kommen. Wie sich bei einer solchen Elektrolyse die Bedingungen gestalten, zeigt folgendes von *Lilienfeld* angegebenes Beispiel:

„In 100 ccm Wasser wurden bei 50° C. 2 g Glykokollkupfer gelöst und bei einer Stromstärke von 0,1 Amp./1000 qmm und einer Spannung von 1,75 Volt die Lösung elektrisiert, wobei nach und nach noch 8 g Glykokollkupfer nachgetragen werden. Das entstandene Äthylendiamin wurde aus der Lösung in Form seines Chlorhydrates abgeschieden und betrug die Menge 5,8 g gleich einer Ausbeute von 95 %."

Die wesentlichen Momente herausgegriffen, ergibt:

2 % ige Glykokollkupferlösung,
0,01 Amp./qcm,
Temp. 50°.

Um diesen Versuch von *Lilienfeld* einer kritischen Betrachtung unterwerfen zu können, muss kurz auf das Wesen der *Kolbe*'schen Synthese und die damit gemachten Erfahrungen eingegangen werden. Ein klares Bild gibt beigefügte, dem Lehrbuch für Elektrochemie von *Foerster* entnommene Tabelle. Sie zeigt deutlich, dass hohe Stromdichte, hohe Konzentration des zu elektrolysierenden fettsauren Salzes sowie eine niedrige Tem-

peratur die Faktoren sind, die eine Äthanbildung, d. h. eine *Kolbe*'sche Reaktion befördern. Geringe Alkalinität (0,6 n. in 40 % iger Kaliumacetatlösung) schliesst jede Äthanbildung aus.

Äthanbildung nach Kolbe.

Fritz Foerster: Elektrochemie wässriger Lösungen. 1915. S. 769.

Stromstärke 1,5 Amp. auf 6 qcm Anode. 11—12°				20 % $KC_2H_3O_2$. Anode 6 qcm				20 % $KC_2H_3O_2$; 1,5 Amp. Anode 6 qcm			
% $KC_2H_3O_2$	Anod. Stromarbeit für:			Stromstärke in Amp.	Anod. Stromarbeit für:			Temperatur	Anod. Stromarbeit für:		
	Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz		Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz		Äthanbildung	Sauerstoffentwicklung	Differenz
60	79,6	0,6	19,8	5,2	81,0	1,7	17,3	0°	83,0	1,0	16,0
27,67	75,9	2,4	21,7	1,3	74,0	1,9	24,1	17°	80,5	1,1	18,4
11,77	73,5	2,4	24,1	0,6	69,0	1,4	29,6	50°	69,5	1,4	29,1
3,58	60,5	4,4	35,1	0,27	63,0	1,4	35,6	65°	57,5	2,8	39,7
1,84	50,8	7,7	41,5	0,11	51,0	2,2	46,8	80°	40,3	12,2	47,5
0,97	26,4	29,7	43,9	0,45	25,6	2,9	71,5	95°	12,4	77,6	10,0

Die Bedingungen, wie sie sich bei der Elektrolyse des Kaliumacetates, dem Standardbeispiel der *Kolbe*'schen Reaktion, ergeben, sind auch die erstrebenswerten bei Homologen und Derivaten der Essigsäure. Die Erfahrung hat dies bei den höherhomologen Verbindungen, wo eine Synthese nach *Kolbe* gelang, bewiesen.

Der Versuch von *Lilienfeld* verdient deshalb einige Aufmerksamkeit, als die Bedingungen fast durchwegs für eine Äthylendiaminbildung, also *Kolbe*'schen Reaktion, ungünstig und wider alle Erfahrungen sind. An Stelle der hohen Stromdichte von ca. 1 Amp./qcm eine solche von 0,01 Amp.; der 40 % igen Kaliumacetatlösung steht eine solche von 2 % Glykokollkupfer gegenüber, und die möglichst niedrige Temperatur ist durch 50° und noch höhere ersetzt!

Unter Kenntnis der Angaben von *Lilienfeld* unterwarf *O. Kühling* (B. **38.** S. 1638 [1901]) das freie Glykokoll der

Elektrolyse. Für diesen Autor bildete weniger die *Kolbe*'sche Reaktion und die Verhältnisse bei der Oxydation einer Aminosäure sowie die eventuelle Parallelität der elektrolytischen und biologischen Oxydation einer solchen den Brennpunkt der Frage, als vielmehr das Verhalten einer amphoteren Verbindung beim Durchgehen des elektrischen Stroms.

Bekanntlich gehört das Glykokoll zu denjenigen Verbindungen, welche gleichzeitig saure wie basische Eigenschaften besitzen, und die sich sowohl mit Basen wie mit Säuren zu Salzen vereinigen können. Beim Glykokoll und den übrigen Amidosäuren beruht diese Fähigkeit der Molekel auf der gleichzeitigen Anwesenheit der basischen Amino- und der sauren Carboxylgruppe. Bei Abwesenheit von anderen sauren oder basischen Substanzen beeinflussen sich diese Gruppen gegenseitig; der basische wie der saure Bestandteil neutralisieren sich ganz oder teilweise, und die Verbindung besitzt deshalb salzartigen Charakter. Überwiegen die Eigenschaften der einen oder anderen Gruppe, so kann die Verbindung noch saure oder basische Eigenschaften bewahren. Bei einfachen Aminosäuren, speziell beim Glykokoll, ist dies nicht der Fall; die wässerige Lösung desselben reagiert deshalb neutral. Diesen Tatsachen entspricht die Formulierung des Körpers als ringförmig gebundenes, inneres Salz:

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_3 \\ | \quad\quad ! \\ CO - O \end{array}$$

Diese Formel, die sogenannte Betaïnformel, stützt sich auf die Struktur des Betaïns oder Trimethylglykokolls:

$$\begin{array}{l} CH_2 - N(CH_3)_3 \\ | \quad\quad | \\ CO - O \end{array} ,$$

dessen Konstitution ihrerseits durch die Synthese aus Trimethylamin und Monochloressigsäure festgestellt ist. Für *Kühling* ist die *Kolbe*'sche Reaktion eine Ionenreaktion. Ihn interessiert das Verhalten des Zwitterions $\cdot H_3N—CH_2—COO'$ im elektrischen Strome. Jeder als Ion auftretende Bestandteil wird nun das Bestreben haben, nach der ihm zugehörenden Elektrode zu wandern; diesem Bestreben steht die Verkettung der Molekelbestandteile entgegen, und eine normale Wanderung der Ionen ist nur unter Zerreissung des Komplexes möglich.

Für *Kühling* galt es nun festzustellen:

1. ob das Wanderungsbestreben unter dem Einfluss des Stromes gross genug ist, um die Molekel des Glykokolls zu sprengen;
2. in welcher Weise Zerfall eintritt.

Für den Zerfall unter Punkt 2 sieht der Autor zwei Möglichkeiten voraus. Eine Spaltung 1:

$$\cdot H_3N + CH_2 - COO'$$

wobei Ammoniak gebildet wird und der Rest CH_2—COO nach Analogiefällen vollständig zu CO_2 verbrannt wird,

sowie eine Spaltung II:

$$\cdot H_3N - CH_2 + COO'$$

Das COO'-Ion wandert zur Anode, wird entladen und entweicht als Kohlendioxyd. Zur Kathode wandert die Gruppe $.H_3N$—CH_2; diese spaltet hier Wasserstoff ab und bildet den Rest H_2N—CH_2, welcher sich mit dem gleichen Rest zu Äthylendiamin

$$NH_2 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot NH_2$$

vereinigen muss.

Die Bedingungen, unter denen *Kühling* das Glykokoll elektrolysierte, waren kurz folgende:

5 g Glykokoll in 170 ccm Wasser = 0,29 % ige Lösung.
Stromdichte 0,001—0,015 Amp./3 qcm.
Temperatur ca. 20°.

Die Verhältnisse waren für eine *Kolbe*'sche Reaktion keine günstigen; hauptsächlich die schlechte Leitfähigkeit des Glykokolls lässt die unumgänglich notwendig hohe Stromdichte kaum erreichen.

Die Versuche von *Kühling* haben zwei wunde Punkte:

1. sieht der Autor bei einer Reaktion nach *Kolbe* nur Ionen, was, wie die neueren Arbeiten von *Fr. Fichter*[1]) und seinen Schülern beweisen, eine problematische Sache ist; und

[1]) *Fr. Fichter* und *E. Krummenacher*, Helvetica chimica acta I (1918).

2. wurde das „gebildete" Äthylendiamin nicht isoliert. Die Chlorbestimmungen der Chlorhydrate der destillierten Basen ergaben Zahlen, die nahe dem Chlorgehalt des Ammoniumchlorids liegen:

ber. für NH_4Cl 66,2 % Cl
„ „ $C_2H_4N_2H_4\,2\,HCl$ 53,39 % Cl
gef. I. 65,77 % Cl
II. 65,66 % Cl
I. 43,84 % Pt
II. 43,87 % Pt.

Die Platinbestimmung ergab reines platinchlorwasserstoffsaures Ammonium; trotzdem wurde der niedrigere Chlorgehalt des Chlorids durch Anwesenheit des Chlorhydrats des Äthylendiamins gedeutet und dessen Quantität auf

I. 3,63 %
II. 4,48 % berechnet.

Eine beweisende Erledigung der Frage über die Elektrolyse des Glykokolls, speziell inbezug auf eine eventuelle *Kolbe*'sche Reaktion, lag somit in der Arbeit von *O. Kühling* nicht vor.

Darstellung des Glykokolls.[1])

50 g Monochloressigsäure werden mit 150 g Ammoniumkarbonat in einem ca. 400 ccm fassenden Rundkolben innig gemischt und auf dem Ölbad langsam erhitzt. Bei 70° beginnt die Reaktion, und bei weiterem Erhitzen beginnt die Masse bei ca. 130° fest zu werden. Nach dem Erkalten wird die Masse in Wasser aufgenommen; die siedende Lösung wird unter Rühren vermittelst eines Dampfstrahles solange mit Bleioxyd digeriert, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist. Die erkaltete Lösung wird vom überschüssigen Bleioxyd und vom gebildeten Bleichlorid abfiltriert. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff von den Resten des Bleies befreit, eingeengt und mit Kupferkarbonat das charakteristische Kupfersalz dargestellt, aus welchem man leicht die freie Aminosäure erhält.

[1]) *M. Nencki*, B. **16**, S. 2828 (1883).

Elektrolytische Oxydation von Glykokoll.

Sauerstoffbilanz.

Um einen Anhaltspunkt über die Oxydationswirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf Glykokoll zu besitzen, galt es vor allem festzustellen, mit welcher Leichtigkeit das Glykokoll in schwefelsaurer Lösung vom elektrolytischen Sauerstoff angegriffen wird. Zu diesem Zweck wurde der Anodenraum zweier vollständig identischen elektrolytischen Zellen mit zwei durch Wassermäntel auf gleichen Temperaturen gehaltenen Azotometern verbunden. (Vergleichende Versuche beider mit 2-n.-Schwefelsäure beschickten Elektrolysenapparate ergab übereinstimmende Sauerstoffmengen.

Blinder Versuch	II
31,8 ccm	32,0 ccm
50,7	50,7
61,8	62,2
80,5	80,5

nach Umtausch der Azotometer

22,5 ccm	22,2 ccm
42,0	41,6
46,6	46,2
54,0	53,8)

Versuch: 16 ccm 2-n.-Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit enthaltend 4 g Glykokoll. Stromstärke 0,5 Amp. Temperatur der beiden Azotometer 19°. (Siehe Tabelle Seite 11.)

Verfolgt man die Zeilenreihe des prozentual verbrauchten Sauerstoffs, so ersieht man daraus, dass sie mit 19 % beim frischen Glykokoll beginnt, um rasch auf 94 % anzusteigen. Dieses Ansteigen und die gute Sauerstoffausnützung kann sich nur durch Bildung von sehr leicht oxydierbaren primären Oxydationsprodukten des Glykokolls erklären, die dann rasch weiter zu Kohlendioxyd verbrannt werden. Die Abnahme der Sauerstoffausnützung erklärt sich selbstverständlich durch den Verbrauch der oxydierbaren Substanzen im Anolyt.

Um die Frage zu erledigen, ob mit oder ohne Diaphragma gearbeitet werden muss, wurde auch die Wirkung der Kathode untersucht.

	O des Coulombmeters	Ausgenützter O in %	Unverbrauchter O der Zelle	Verbrauchter O der Zelle
1	1,4	19	7,6	1,8
2	12,3	50	3,2	18,1
3	18,3	86	2,3	16,0
4	18,6	90	1,8	16,8
5	35,4	91	3,4	32,0
6	61,2	91	5,4	55,8
7	45,9	91	3,8	42,1
8	74,8	92	5,8	69,0
9	46,3	91	3,9	42,4
10	52,4	92	4,1	48,3
11	50,8	93	3,9	46,9
12	57,3	93	3,8	53,5
13	62,2	94	3,4	58,8
14	58,4	93	3,8	54,6
15	34,1	94	2,0	32,1
16	28,1	94	1,6	26,5
17	67,5	94	3,6	63,9
18	69,8	93	4,6	65,2
19	23,8	91	2,1	21,7
20	62,2	90	5,7	56,5
21	49,6	85	7,0	42,6
22	73,4	82	12,9	60,5
23	69 0	76	15,6	53,1
24	46,9	71	13,4	33,5
25	48,8	67	15,6	33,2
26	29,3	56	12,8	16,5

Versuche mit frischer Glykokollösung ergaben keinerlei Einwirkung des Wasserstoffs, während eine anoxydierte Lösung der Aminosäure, d. h. der Anolyt einer Elektrolyse, bei der vergleichenden Reduktion an Gascoulombmetern kleine Differenzen in den Wasserstoffablesungen ergab. Da als stickstofffreie Elektrolysenprodukte mit Berechtigung Glyoxylsäure und Oxalsäure vermutet wurden, so wurden die ersten Elektrolysen von Glykokoll mit Diaphragma durchgeführt. Bei späteren Versuchen, speziell bei quantitativen CO_2- und NH_3-Bestimmungen wurde die, in diesem Falle lästige, Tonzelle weggelassen. Beifolgende Tabelle zeigt die Reduktionsfähigkeit an verschiedenem Kathodenmaterial, und man ersieht, dass Platin Oxalsäure sowohl wie Glyoxylsäure nicht zu reduzieren vermag. Später, mit dem negativen Resultat der Untersuchung auf Oxal- und Glyoxylsäure, liess man diese Vorsichtsmassregel, d. h. die Tonzelle, beiseite.

Einfluss der Kathode auf die Reduktion von Oxalsäure.

8 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser.

Verzinntes Kupfer		Nickel	
Coulombm.	Zelle	Coulombm.	Zelle
25,2 ccm	17,2 ccm	35,4 ccm	12,0 ccm
63,8	48,6	50,4	32,0
95,2	73,5	75,9	46,9
25,6	20,6	67,1	44,7
55,4	44,8	75,9	53,4
98,6	80,4		
90,9	75,1		
100,0	82,2		
34,9	26,3		
68,5	52,5		
85,9	66,6		
99,7	77,3		

Platin		Silber	
Coulombm.	Zelle	Coulombm.	Zelle
28,7 ccm	28,8 ccm	37,6 ccm	30,1 ccm
53,2	52,8	44,9	37,8
77,0	77,2	85,1	74,2
34,4	34,4	87,6	79,5
95,9	96,1	88,1	82,3
41,4	41,1		

Einfluss des Kathodenmaterials auf die Reduktion von Glyoxylsäure.

Nickel		Platin	
Coulombm.	Zelle	Coulombm.	Zelle
86,1 ccm	81,1 ccm	24,6 ccm	24,7 ccm
67,1	58,4	49,8	50,0
100,0	89,1	70,8	71,2
68,4	62,8	42,5	43,1

Nach diesen orientierenden Versuchen wurde bei der Elektrolyse wie folgt verfahren:

Die Zelle bestand aus einem ca. 150 ccm enthaltenden Glasstutzen; den Anodenraum bildete eine Zelle von ca. 50 ccm Inhalt. Es wurde also mit Diaphragma gearbeitet; als Anode diente ein Platinblech, während als Kathode ein Bleiplättchen Verwendung fand. Beschickt wurde der Anodenraum mit ca.

40 ccm normaler Schwefelsäure, enthaltend 7,6 g = $^1/_{10}$ Mol. Glykokoll; der Kathodenraum wurde bis zur gleichen Niveauhöhe mit normaler Schwefelsäure beschickt und mit 0,5 Amp./qcm so lange elektrolysiert, bis ein guter Teil, d. h. ca. die Hälfte des angewandten Glykokolls theoretisch oxydiert sein musste. Die Anodenflüssigkeit mehrerer solcher Versuche wurde mit kalt gesättigter Bariumhydroxydlösung alkalisch gemacht und die Basen in Salzsäure überdestilliert. Quantitative Versuche unter Vorlage titrierter Salzsäure haben gezeigt, dass Glykokoll bei der Destillation mit Baryt keine merklichen Mengen von Ammoniak oder irgend einer Base abspalten. Die Chlorhydrate der überdestillierten Basen wurden umkristallisiert und das Bruttoprodukt mit absolutem Alkohol extrahiert und die erhaltenen Extrakte quantitativen Chlorbestimmungen unterworfen.

Die Chlorbestimmungen des Bruttodestillates, d. h. des Gemisches von Ammoniumchlorid und den Chlorhydraten der organischen Basen, ergaben den von *Kühling* gefundenen ähnliche Werte:

65,82 % Cl,
65,94 % Cl.

Das Salzgemisch wurde vorsichtig mit absolutem Alkohol behandelt. Es gelang, ein methylaminartig riechendes, in leichten hygroskopischen Schuppen kristallisierendes, aber kaum einheitliches Chlorhydrat zu isolieren. Die in Alkohol unlösliche Fraktion war leicht und einwandfrei als reines Ammoniumchlorid zu identifizieren, während eine genaue Definition der in Alkohol löslichen Chloride trotz allen Bemühungen nicht gelang.

Von verschiedenen Versuchen, Elektrolysen und Extraktionen seien folgende Zahlen angegeben:

In Alkohol unlöslich

I.	angew. Subst.	1,0942 g	
	gef. AgCl	2,9320 g	gef. Cl = 66,29 %
II.	angew. Subst.	0,1340 g	
	gef. AgCl	0,3589 g	gef. Cl = 66,26 %
	ber. für NH_4Cl	66,24 % Cl.	

In Alkohol löslich

I.	angew. Subst.	0,0211 g	
	gef. AgCl	0,0417 g	gef. Cl = 48,89 %
	angew. Subst.	0,0539 g	
	gef. AgCl	0,1047 g	gef. Cl = 47,99 %
II.	angew. Subst.	0,0188 g	
	gef. AgCl	0,0440 g	gef. Cl = 57,89 %
III.	angew. Subst.	0,0247 g	
	gef. AgCl	0,0320 g	gef. Cl = 41,46 %

Cl ber. für $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$ = 52,5 %
„ „ „ $(CH_3)_2 : NH \cdot HCl$ = 43,4 %
„ „ „ $(CH_3)_3N \cdot HCl$ = 36,8 %
„ „ „ $NH_2 \cdot CH_2 - CH_2 \cdot NH_2 \cdot 2\,HCl$ = 53,6 %.

Der gefundene Chlorgehalt bewegt sich also im Rahmen derjenigen der Chlorhydrate von Mono-, Di- und Trimethylamin. Der Geruch der Basen aus den Salzen mit niedrigem Chlorgehalt war typisch organisch-basisch: er war fischartig. Alle diese Beobachtungen, die gefundenen Chlorgehalte deuten darauf hin, dass die bei der Elektrolyse entstandene organische Base nicht Äthylendiamin ist, sondern ein Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin.

Um die Entstehung dieser Basen zu erklären, ist es notwendig, auf die sauren und übrigen gefundenen Oxydationsprodukte bei der Glykokollelektrolyse einzugehen. Als saures Reaktionsprodukt konnte bestimmt nur Ameisensäure nachgewiesen werden. Versuche auf Essigsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure fielen, wie schon bei *Kühling*, negativ aus. Am Geruch und durch Berlinerblau und Rhodanidreaktion wurden Spuren von Blausäure nachgewiesen. Als indifferenter Körper bilden sich grosse Mengen von Formaldehyd. Zusammengefasst sind es nun folgende Produkte, deren Entstehung der Erklärung bedürfen:

Basische: Neben Ammoniak geringe Mengen von Mono-, Di- und Trimethylamin.

Saure: Ameisensäure, Spuren von Blausäure.

Indiff.: Formaldehyd.

B a s e n. Der starke Geruch und die auch bei mehrfacher Verdünnung des sauren Destillates ansprechende Reaktion von Formaldehyd auf fuchsin-schweflige Säure beweisen eine respektable Konzentration dieses Aldehyds. Schon *Foerster* gibt in

seinem Lehrbuch der Elektrochemie an, dass Formaldehyd (Oxydation von Oxy- und Ketosäuren) leichter entsteht, als weiterverbrennt. Die Ansammlung und Konzentration des Aldehyds im Verlaufe der Elektrolyse findet damit ihre Erklärung.

Nach *Plöchl* (B. **21**, S. 2117 [1888]) reagiert nun Formaldehyd mit Ammoniumsulfat (letzteres haben wir ja auch in Hülle und Fülle im Elektrolyt) unter Bildung von Sulfaten organischer Basen, hauptsächlich Trimethylaminsulfat, je nach dem Verhältnis des zur Reaktion gelangenden Formaldehyds und Ammoniumsulfats;

z. B. $(NH_4)_2SO_4 + 3\,CH_2O = CO_2 + H_2O + H_2SO_4(NH_2 \cdot CH_3)_2$

Plöchl erhitzt, um die Reaktion zu Ende zu führen, d. h. bis zum Sulfat des Trimethylamins zu gelangen, 10 g Ammoniumsulfat in 150 g einer 16 % igen Formaldehydlösung, d. h. mit einem Überschuss, ca. 50 Stunden lang.

Diese Kondensation ist eine rein chemische Reaktion und ist durch thermische und Konzentrationsfaktoren bedingt und hat mit einer elektrolytischen Oxydation also nichts gemeinsam.

Soll die Hypothese, dass bei der Glykokollelektrolyse die organischen Basen kein primäres Elektrolysenprodukt sind, sondern lediglich durch Kondensation des gebildeten Formaldehyds mit dem ebenfalls entstandenen Ammonsulfat entstanden zu denken sind, soll sich diese Hypothese bewähren, so muss es möglich sein, ein Gemisch einer abgewogenen Formaldehydlösung und einer solchen von Ammonsulfat durch die thermische Wirkung der Anode zu kondensieren. Diese letztere ist eine längst beobachtete Erscheinung und erklärt sich durch die an der Anode sich abspielenden Oxydationsvorgänge.

Zur experimentellen Durchführung der Versuche wurde wie folgt verfahren:

15 g Formaldehyd wurden in einer auf 38,8 % titrierten Lösung mit 22 g Ammonsulfat, entsprechend der Gleichung

$$3\,H_2CO + (NH_4)_2SO_4 = (CH_3 \cdot NH_2)_2H_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

in schwefelsaurer Lösung elektrolysiert. Stromdichte 1 Amp./qcm, Temperatur unter 20°. Die zur Kondensation nötige anodische Oxydationswärme wurde der Zusatz von weiteren 15 g Formaldehyd ermöglicht; die Strommenge betrug 2 Farad. Das Elektrolysenprodukt wurde alkalisch gemacht und die freien

Basen in Salzsäure überdestilliert. Eine Bildung von Methylamin oder einer ähnlichen Base erst bei der Destillation ist ausgeschlossen, da hier eine alkalische Lösung vorliegt und freies Ammoniak und Formaldehyd unter Bildung von Hexamethylentetramin reagiert, welches seinerseits mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.

Chlorbestimmungen verschiedener Elektrolysen ergaben nach Behandlung der Chlorhydrate mit absolutem Alkohol:

1. Unlöslich in Alkohol.

I. Elektrolyse:

angew. Subst.	0,9188 g	
gef. AgCl	2,4613 g	gef. Cl = 66,27 %

2. Löslich in Alkohol.

I. Elektrolyse:

angew. Subst.	0,2568 g	
gef. AgCl	0,4284 g	gef. Cl = 41,27 %
angew. Subst.	0,3227 g	
gef. AgCl	0,5482 g	gef. Cl = 42,04 %

II. Elektrolyse:

angew. Subst.	0,1635 g	
gef. AgCl	0,3032 g	gef. Cl = 45,86 %
angew. Subst.	0,1028 g	
gef. AgCl	0,1882 g	gef. Cl = 45,34 %

Aus den in Alkohol löslichen Fraktionen wurde versucht, ein einheitliches Platinsalz zu isolieren. Es gelang, dasjenige des Methylamins rein zur Analyse zu bringen:

angew. Subst.	0,0790 g	
gef. Pt	0,0328 g	gef. Pt = 41,51 %
angew. Subst.	0,0438 g	
gef. Pt	0,0183 g	gef. Pt = 41,7 %
ber. für $(CH_3 \cdot NH_2HCl)_2PtCl_4$		= 41,71 %

Die gefundenen Chlorwerte deuten auf das Basengemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin; die Platinbestimmung beweist die Anwesenheit von Methylamin-Chlorhydrat. Es ist somit erwiesen, dass es möglich ist, Formaldehyd und Ammonsulfat durch die rein thermische Wirkung der Anode zu kondensieren. Fast identisch liegen die Verhältnisse bei der Glykokollelektrolyse; es kann somit der Schluss gezogen werden:

Bei der Elektrolyse des Glykokolls in schwefelsaurer Lösung entsteht als primäres, wirkliches, basisches Elektrolysenprodukt nur Ammoniak. Durch die reichliche Formaldehydbildung kondensiert sich ersteres mit dem Aldehyd infolge der thermischen Anodenwirkung. Die dabei entstehenden kleinen Mengen von Mono-, Di- und Trimethylamin liessen frühere Autoren auf Äthylendiamin schliessen. Eine *Kolbe*'sche Reaktion, also Äthylendiaminbildung, findet aber nicht statt.

Eine Möglichkeit der Bildung von Mono-, Di- und Trimethylamin wäre noch gegeben durch die kathodische Reduktion von Hexamethylentetramin, die nach *Knudsen* (B. **42**, S. 3994 [1909] D.R.P. 143197), *Boehringer u. Söhne* (D.R.P. 175071 [1906]), *Höchster Farbwerke* (D.R.P. 148054) leicht verlaufen soll.

Da aber obenerwähnte Versuche von Formaldehyd und Ammonsulfat mit einer Tonzelle ausgeführt wurden, Anoden- und Kathodenraum somit getrennt waren, und nur der Inhalt des ersteren obigen Chlorbestimmungen unterworfen wurde, schliesst sich somit die Basenbildung nach *Knudsen* vollständig aus; ebensowenig gelang es, im Elektrolyt Hexamethylentetramin mittelst Brom nachzuweisen.

Quantitative Elektrolyse des Glykokolls.

Die nun folgenden messenden Versuche hatten den Zweck an Hand gefundener Zahlen (entwickeltes CO_2 pro Farad, NH_3 pro Farad, Verhältnis von NH_3 zu CO_2 etc.) einen Einblick in den Oxydationsvorgang bei der Glykokollelektrolyse zu erlangen.

Folgendes sind die Möglichkeiten:

I. Dekarboxylierung und Bildung von Methylamin.

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH = NH_2 \cdot CH_3 + CO_2$$

1 Val Base, 1 Mol.CO_2, 0 F.

II. Oxydation an der Carboxylgruppe.
Kolbe'sche Reaktion:

$$\begin{matrix} NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + O + 2\,F = \begin{matrix} NH_2 \cdot CH_2 - COO \\ | \\ NH_2 \cdot CH_2 - COO \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH_2 - CH_2 \\ | \\ NH_2 - CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

1 F, 1 Mol CO_2, 1 Val Base.

III. Oxydation an der CH_2-Gruppe.

Oxydative Desaminierung:

1. $NH_2 \cdot CH_2 - COOH + O + 2\,F = NH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$
2. $NH_2 - CH(OH) - COOH = NH_3 + COH \cdot COOH$

   1 F, 0,5 Val Base.
3. $CHO - COOH + O + 2\,F = HOOC - COOH$
4. $HOOC - COOH + O + 2\,F = 2\,CO_2 + H_2O$

   6 F, 1 Val Base, 2 Mol CO_2, oder

   1 F, $^1/_6$ Val Base, $^1/_3$ Mol CO_2.

IV. Oxydation an der NH_2-Gruppe und gleichzeitig an der CH_2-Gruppe.

$NH_2 \cdot CH_2 - COOH + O + 2\,F = NHOH \cdot CH_2 - COOH$

$NHOH \cdot CH_2 - COOH + O + 2\,F = NO \cdot CH_2 - COOH + H_2O$

$NO \cdot CH_2 - COOH$ umgelagert $= HON \equiv CH - COOH$

$HON \equiv CH \cdot COOH$. Oximido-Essigsäure zerfällt bei 137° in:

$HCN + H_2O + CO_2$

4 F, 0 Base, 1 Mol CO_2

V. $NH_2 \cdot CH_2 - COOH + O + 2\,F = NH_2 \cdot CH_2 - COOOH$

$NH_2 \cdot CH_2 - COOOH = NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2$

$NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH = NH_3 + CHOH$

2 F, 1 Mol CO_2, 1 Val Base.

Gleichung (I) fällt ausser Betracht, da, nach derselben zu schliessen, bei geringen Strommengen, d. h. bei Beginn der Elektrolyse, unendliche Mengen von Basen und CO_2 F entstehen müssten.

Gleichung (II) entspricht der reinen *Kolbe*'schen Reaktion. Schon im präparativen Teil der Glykokollelektrolyse wurde gezeigt, dass dieselbe nicht eintritt. Auch die Zahlen der Strommengentabelle deuten in gleicher Richtung. Der theoretischen CO_2-Ausbeute von 44 g/F stehen die gefundenen Werte von 16—18 g CO_2/F gegenüber; statt 17 g NH_3/F zeigt die Tabelle 5—7 g NH_3/F.

Gleichung (IV) kann höchstens als Erklärung der Blausäurebildung herbeigezogen werden. In Anbetracht der äusserst geringen Cyanwasserstoffmengen (nur nach ausgiebigen Elektrolysen gelang es, denselben als Berlinerblau nachzuweisen) kann dieser Reaktion nur untergeordnete Bedeutung zugemessen werden; auch gelang es nicht, die Oximidoessigsäure zu fassen. Eingehendere Würdigung verdienen die Gleichungen (III) und (V).

Betrachtet man die Oxydationsgleichung bis zur Bildung von Glyoxylsäure

$$NH_2 \cdot COOH_2 \cdot + O + 2\,F = NH_3 + CHO\text{-}COOH,$$

so berechnet sich die Base theoretisch auf ein halb Mol NH_3/F = 8,5 g. Die beim Beginn der Elektrolyse gefundenen Werte sind nahe der Theorie; sie beginnen bei 2,44 Amp./Min. mit 7,5 g NH_3/F, um im Verlauf der Elektrolyse zu sinken. Dass es zur Bildung von Glyoxylsäure kommt, ist nicht sehr wahrscheinlich; erstens ist die Glyoxylsäure im Elektrolyt nicht nachgewiesen, ebensowenig gelang es, ihr selbstverständliches Oxydationsprodukt, die Oxalsäure, herauszufinden.

Es muss vielmehr angenommen werden, dass als primäres Oxydationsprodukt die Aminoglykolsäure entsteht, welche *Abderhalden* (Lehrb. d. Physiol. Chem. Bd. **1,** S. 648) auch als erstes oxydatives Desaminierungsprodukt der biologischen Oxydation vermutet.

$$R-\underset{\dot{N}H_2}{CH}-COOH + O = R-\overset{OH}{\underset{\dot{N}H_2}{C}}-COOH$$

Während nach *Abderhalden* der Zerfall unter Abspaltung von Ammoniak zum Glyoxylsäurederivat des betreffenden Restes führt, so ist derselbe bei der Aminoglykolsäure nach *Böttinger* (A. 198, S. 217 [1879], Beilst. I, S. 1208) ein gründlicherer. Nach diesem Autor soll das Ammoniumsalz der Säure beim Kochen mit Wasser NH_3 und CO_2 abspalten, was wohl folgende Gleichung am besten wiedergibt:

$$H-\overset{OH}{\underset{\dot{N}H_2}{C}}-COO\cdot NH_4 = 2\,NH_3 + CO_2 + HCOH$$

Wendet man die Beobachtungen *Böttingers* auf die Verhältnisse bei der Glykokollelektrolyse an, so erfahren folgende Beobachtungen ihre Bestätigung:

1. Reichliche Formaldehydbildung.
2. Verhältnis von CO_2 zu NH_3 = ca. 1 : 1.
3. Entwickeltes NH_3/F = 8,5 g.
4. Entwickeltes CO_2/F = 22 g.

Die gefundenen Werte beim Beginn der Elektrolyse, d. h. zirka nach den ersten 10 Amp. Min., stimmen recht gut mit den obigen theoretischen Werten überein, um so mehr, als man mit verschiedenen untergeordneten Oxydationsvorgängen zu

rechnen hat, die selbstverständlich die dem Hauptvorgang entsprechenden Zahlen herabdrücken.

Mit steigender Strommenge sinkt naturgemäss die Ausbeute an Base und CO_2/F; ebenso nähert sich das Verhältnis von $CO_2 : NH_3$ dem Werte 1 : 0,5. Diese Änderungen sind beeinflusst durch die Abnahme der Konzentration an Glykokoll und hauptsächlich durch Zunahme der Konzentration von leichter oxydierbaren Zwischenprodukten; man nähert sich mehr und mehr einer reinen Oxydationsgleichung:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 3\,O + 6\,F = NH_3 + 2\,CO_2 + H_2O$$
$$1\,F = 2{,}83\text{ g } NH_3,\ 14{,}66\text{ g } CO_2.$$

Versuche über das Verhältnis der bei der Elektrolyse des Glykokolls entstehenden Produkten zur angewandten Strommenge.

6 ccm Elektrolyt, 3,3-n. $NH_2 \cdot CH_2$—COOH-Lösung (enth. 0,38 g NH_3) 1-n. Schwefelsäure.

No.	Amp. Min.	Amp/ 1.3 cm²	Amp/ 1 cm²	Temp.	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	$CO_2 : NH_3$
1.	1,26	0,50	0,37	20°	0,0163	0,00037	10,438				
2.	2,44	0,48	0,36	34°	0,0245	0,00055	16,342	0,0113	0,00066	7,504	1 : 1,200
3.	3,94	0,52	0,39	22°	0,0441	0,0010	17,919	0,0172	0,00101	6,926	1 : 1,010
4.	5,12	0,51	0,38	20°	0,0561	0,0013	17,542	0,0216	0,00127	6,754	1 : 1,000
5.	10,08	0,50	0,37	20°	0,0943	0,0021	15,076	0,0323	0,0019	5,136	1 : 0,887
6.	10,13	0,55	0,41	21°	0,0947	0,0021	15,011	0,0322	0,0019	5,043	1 : 0,883
7.	21,08	0,52	0,39	22°	0,1937	0,0044	14,225	0,0617	0,0036	4,686	1 : 0,825
8.	32,12	0,53	0,40	20°	0,2685	0,0061	13,383	0,0848	0,0050	4,226	1 : 0,818
9.	44,32	0,54	0,40	22°	0,3459	0,0078	12,495	0,1038	0,0061	3,752	1 : 0,780
10.	62,70	0,54	0,40	20°	0,4549	0,0103	11,615	0,1256	0,0074	3,207	1 : 0,712

Die gefundenen Werte für gefundenes NH_3/F stimmen gut auf die theoretischen, während diejenigen von CO_2/F zu niedrig sind. Letzteres erklärt sich aber durch den Umstand, dass der Stickstoff des Glykokolls sofort schon bei Beginn der Elektrolyse und direkt, ohne Zwischenprodukte, als Ammoniak abgespalten wird. Die im Elektrolyten nachgewiesene Ameisensäure sowie der Formaldehyd halten die CO_2-Bildung zurück und drücken deshalb die CO_2-Ausbeute/F herunter.

Gleichung (V) könnte auch zur Erklärung der bei kleiner Amp.-Zahl gefundenen Werte herbeigezogen werden:

$$NH_2 \cdot CH_2 - COOH + O + 2\,F = NH_2 \cdot CH_2 - COOOH$$
$$NH_2 \cdot CH_2 - COOOH = NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2$$
$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH = NH_3 + CH_2O.$$
$$1\ F = \tfrac{1}{2}\ \text{Mol}\ CO_2;\ \tfrac{1}{2}\ \text{Val.}\ NH_3$$
$$CO_2 : NH_3 = 1 : 1.$$

Im Falle obiger Gleichung hätte man eine Oxydation an der Carboxylgruppe, unter Bildung einer Persäure, der Aminoperessigsäure. Diese würde zerfallen unter Bildung von Aminomethylalkohol und Kohlendioxyd; man hätte also eine sogenannte unechte *Kolbe*'sche Reaktion vor sich, oder die Alkoholbildung nach *Hofer-Moest.*

Die Versuche über den Einfluss der Stromdichte und der Säurekonzentration zeigen keine Besonderheiten; sie beweisen nur, dass durch Veränderung dieser Faktoren die Glykokollelektrolyse nicht sehr beeinflusst oder gar in eine andere Bahn gelenkt werden kann.

Versuche über den Einfluss der Stromdichte auf die Elektrolyse des Glykokolls.

5 ccm Elektrolyt; 3,3-n. $NH_2 \cdot CH_2$—COOH, enth. 0,32 g NH_3, 1-n. Schwefelsäure.

No.	Amp. Min.	Amp/cm²	Temp.	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	$CO_2 : NH_3$
1.	31,7	2,7	16°	0,2429	0,0055	12,267	0,0786	0,0046	3,972	1 : 0,841
2.	31,0	2,0	16°	0,2369	0,0054	12,238	0,0772	0,0045	3,989	1 : 0,843
3.	30,7	1,3	17°	0,2539	0,0058	13,240	0,0798	0,0047	4,161	1 : 0,813
4.	32,12	0,69	18°	0,2685	0,0061	13,383	0,0848	0,0050	4,226	1 : 0,818
5.	28,3	0,24	16°	0,2257	0,0051	12,765	0,0716	0,0042	4,053	1 : 0,823
6.	33,5	0,18	16°	0,2596	0,0059	12,406	0,0813	0,0048	3,883	1 : 0,810
7.	38,4	0,08	16°	0,3056	0,0069	12,741	0,0923	0,0054	3,848	1 : 0,781

Einfluss der Säurekonzentration auf die Elektrolyse des Glykokolls.

6 ccm 1,6-n. $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

No.	Elektrolyt	Amp. Min.	Amp/ cm^2	Temp.	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	CO_2 : NH_3
1.	1 n NaOH	58,5	0,52	20°	0,2592	0,0088	7,108	0,0131	0,0007	0,358	1 : 0,133
2.	$\frac{1}{2}$ n NaOH	52,5	0,51	20°	0,1990	0,0045	6,068	0,0121	0,0007	0,3685	1 : 0,158
3.	$\frac{1}{2}$ n R_2SO_4	61,0	0,40	20°	0,3353	0,0076	8,785	0,0705	0,0042	1,8489	1 : 0.546
4.	$\frac{1}{2}$ n H_2SO_4	62,3	0,40	20°	0,3996	0,0092	10,255	0,0903	0,0053	2,3168	1 : 0,576
5.	$\frac{1}{2}$ n H_2SO_4	53,9	0,39	20°	0,3570	0,0081	10,604	0,0763	0,0045	2,2672	1 : 0,555
6.	n H_2SO_4	63,2	0,40	18°	0,4638	0,0105	11,749	0,1072	0,0063	2,712	1 : 0.600
7.	2 n H_2SO_4	55,7	0,40	16°	0,2866	0,0065	8,237	0,0649	0,0038	1,8654	1 : 0.583
8.	4 n H_2SO_4	59,2	0,40	15°	0,2151	0,0049	5,817	0,0469	0,0029	1,3424	1 : 0.598

Betrachtet man sämtliche bis jetzt angegebenen Tatsachen unter einem Gesichtspunkt, so kann zusammenfassend über die elektrische Oxydation des Glykokolls folgendes gesagt werden:

1. Eine *Kolbe*'sche Reaktion tritt nicht ein, weil die Hauptbedingung dafür, die Widerstandsfähigkeit des Kohlenwasserstoffrestes mit der Aminogruppe gegen anodischen Sauerstoff, fehlt. (Vergl. These IV der Theorie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese bei *Fichter* und *Krummenacher*. Helv. I. S. 160 [1918].)

2. Die Möglichkeit einer Alkoholbildung nach *Hofer-Moest* ist innerhalb der gefundenen Zahlen gegeben.

3. Die elektrolytische Oxydation ist analog der biologischen eine „oxydative Desaminierung".

4. Die organischen Basen, die früher als Äthylendiamin angesehen wurden, sind sekundäre Kondensationsprodukte des gebildeten Formaldehyds mit dem aus Ammoniak und der Schwefelsäure des Elektrolyten entstandenen Ammoniumsulfat; es handelt sich um ein Gemenge von Mono-, Di- und Trimethylamin.

Dass die elektrolytische Oxydation mit der rein chemischen in Parallele gezogen werden kann, zeigen deutlich die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Oxydationsprodukte des Glykokolls. *W. Denis* (Journ. of Biol. Chem. Bd. 9, S. 365) beobachtete bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glykokoll die Bildung von Oxalsäure, Kohlendioxyd, Ammoniak und Salpetersäure, sowie von Spuren von Glyoxylsäure und Ameisen-

säure. Dass Oxalsäure und Glyoxylsäure bei der elektrolytischen Oxydation nicht nachgewiesen werden konnten, hat lediglich die starke oxydative Wirkung des anodischen Sauerstoffs, die diejenige des chemischen noch übertrifft, zur Ursache. Es werden deshalb leicht oxydierbare Zwischenprodukte sofort weiter zu Kohlendioxyd abgebaut. Auffällig ist auch der von *Langheld* (B. **42**, S. 2360 [1909]) mit Natriumhypochlorit durchgeführte Abbau von Glykokoll, der nach diesem Autor zu Formaldehyd, Ammoniak und Kohlendioxyd führt, also mit dem elektrolytischen vollständig identisch ist.

Elektrolyse von Glykokollkupfer.

Der Vollständigkeit halber wurde der Versuch von *Lilienfeld* genau wiederholt. Der ungünstigen Verhältnisse wegen — es herrschte hohe Temperatur, der Elektrolyt wurde ammoniakalisch — zeichnen sich die in der Tabelle zusammengestellten Zahlen durch eine gewisse Unregelmässigkeit aus; das Verhältnis von CO_2 zu NH_3 zeigt aber trotzdem, dass es gleich dem bei der Elektrolyse des freien Glykokolls zu beobachtenden ist.

Die Analysen der Chlorhydrate ergaben:

in Alkohol unlöslich	angew. Subst. 0,2475 g	AgCl 0,6625 g
	gef. Cl = 66,22 % Cl	
in Alkohol löslich	angew. Subst. 0,0374 g	AgCl 0,0958 g
	gef. Cl = 63,4 % Cl	
	angew. Subst. 0,0144 g	AgCl 0,0345 g
	gef. Cl = 59,2 % Cl	
	angew. Subst. 0,0869 g	AgCl 0,1991 g
	gef. Cl = 56,6 % Cl.	

Die gefundenen Chlorgehalte deuten auf ein ähnliches Basengemisch, wie es bei der Elektrolyse des Glykokolls gefunden wurde.

Elektrolyse des Glykokollkupfers.

2 g $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot COO)_2Cu \cdot H_2O$ in 20 ccm Wasser.
Temp. 80°: 0,5 Amp.

No.	Amp./Min.	g CO_2	Mol. CO_2	g NH_3	Mol. NH_3	$CO_2 : NH_3$
1.	3,29	0,0281	0,00064			
2.	5,80	0,0484	0,0011	0,0178	0,00105	1 : 1,490
3.	10,70	0,0879	0,00199	0,0278	0,00164	1 : 0,824
4.	18,00	0,1176	0,00265	0,0464	0,0028	1 : 1,035
5.	22,27	0,1808	0,0041	0,0636	0,0037	1 : 0,902

Elektrolyse der Acetursäure.

Da schon durch die Konstitution, d. h. durch den amphoteren Charakter des Glykokolls die Bedingung zu einer *Kolbe*schen Reaktion eine ungünstige war und es durch das Experiment erwiesen ist, dass eine solche nicht wirklich eintritt, wurde versucht, durch Azidifizieren der NH_2-Gruppe die Verhältnisse günstiger zu gestalten. Durch Verbindung von Glykokoll mit der $CH_3 \cdot CO$-Gruppe wurden die basischen Eigenschaften der NH_2-Gruppe bedeutend geschwächt; man erhält eine Säure, die befähigt ist, mit Alkalien wohldefinierte Salze zu bilden.

Darstellung der Acetursäure.

Die Acetursäure stellte ich nach der Vorschrift von *Radenhausen* (J. pr. [2] **52,** S. 438 [1895]) dar. Ein Mol.-Gewicht von trockenem reinem gepulvertem Glykokoll wird mit etwas mehr als einem Mol.-Gewicht von Essigsäureanhydrid in einem weithalsigen Kolben auf dem Wasserbad sorgfältig erwärmt. Die Reaktion beginnt bald; droht sie zu heftig zu werden, was beim Arbeiten mit grossen Mengen nicht ausgeschlossen ist, so muss der Kolben unter dem kalten Wasserstrahl gekühlt werden. Nach dem Erkalten wird das zitronengelbe Reaktionsgemisch auf der Nutsche möglichst von der gebildeten Essigsäure und vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser wird die Säure rein vom Schmelzpunkt 206° erhalten.

Darstellung von acetursaurem Natrium.

Reine Acetursäure wird mit doppeltnormaler Natronlauge neutralisiert, und die Lösung wird, nachdem sie auf dem Wasserbad eingeengt ist, im Vakuumexsikkator langsam eingedunstet. Das Natriumsalz kristallisiert in derben glasklaren Kristallen.

Analyse:

Wasserbestimmung;

1,4317 g Substanz verloren bei 150° 0,3980 g Wasser;

$C_4H_6O_3N \cdot Na + 3\,H_2O$ ber. $H_2O = 27{,}97\,\%$

gef. $H_2O = 27{,}79\,\%$.

Natriumbestimmung der kristallwasserfreien Substanz

0,6175 g der bei 150° getrockneten Substanz gaben 0,3127 g Na_2SO_4;

$C_4H_6O_3N \cdot Na$ ber. Na = 16,53 %

gef. Na = 16,40 %.

Apparat zur Elektrolyse von Acetursäure mit quantitativer Kohlendioxydbestimmung.

Der Elektrolysierapparat, wie er zur Elektrolyse der Acetursäure verwendet wurde, zeigte gegenüber dem beim Glykokoll angewendeten kleine Unterschiede. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei Versuchen mit steigender Strommenge die Zahlen, die beim Beginn der Elektrolyse gefunden werden, die wichtigsten sind. Da aber bei Beginn einer solchen die zum Wägen kommenden Mengen sehr klein sind und sich die Wägefehler beim Umrechnen auf Farad sehr vergrössern, muss man darnach trachten, äusserst genaue Zahlen zu erhalten. Um dies zu erreichen, wurde die Luft, die durch den Elektrolysen- und den Kaliapparat mit der Wasserstrahlpumpe gesogen wurde, vorher mit Kalilauge von Kohlendioxyd befreit. Die in einer Wasserflasche gereinigte Luft wurde vermittelst eines auf dem Tropftrichter des Elektrolysenapparates aufgeschliffenen Glasrohres demselben zugeführt. Um die thermische Wirkung der Anode zu reduzieren, verwendeten wir an Stelle des Platinbleches ein mit Eiswasser gekühltes Platin-U-Rohr von 2 mm Durchmesser. Bei 5 ccm angewendeter Elektrolysenflüssigkeit bemass sich die benetzte Länge auf ca. 12 mm, was einer aktiven Anodenoberfläche von ca. 0,75 qcm entspricht.

Quantitative Elektrolyse von Acetursäure.

Der Apparat wurde mit 5 ccm einer Lösung beschickt, die 3 g acetursaures Natrium und 0,2 g freie Acetursäure enthielt. Der Säurezusatz war nötig, um auftretende Basen zu neutralisieren. Es ist ja bekannt und am Anfang erwähnt worden, dass die *Kolbe*'sche Reaktion durch Alkali sehr ungünstig beeinflusst wird. Beim Propionat muss man mit Propionsäure ansäuern, um Butan statt Äthylen zu erhalten. Es wurde mit 0,5 Amp. auf 0,75 qcm eintauchende Anodenfläche elektrolysiert, was einer Stromdichte von ca. 0,66 Amp. pro qcm entspricht.

Elektrolyse der Acetursäure (Versuche über den Einfluss der Strommengen).

5 ccm Lösung, enth. 3 g $CH_3CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot Na \cdot 3\,H_2O +$ $+ O \cdot 2$ g $\cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Berechnet auf Acetursäure 3,42 n.

0,5 Amp.; Anode 0,75 qcm; Stromdichte 0,66 Amp./qcm; Temp. 16°.

No.	Amp. Min.	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	$CO_2 : NH_3$
1.	4,94	0,0442	0,0010	14,32	0,0204	0,0012	6,611	1 : 1,2
2.	9,84	0,1117	0,00254	18,17				
3.	14,54	0,1769	0,0040	19,48	0,0654	0,0039	7,206	1 : 0,956
4.	16,9	0,2133	0,00485	20,20	0,0797	0,0047	7,54	1 : 0,968
5.	24,7	0,2921	0,0066	18,93	0,1198	0,0070	7,765	1 : 1,06
6.	27,4	0,3200	0,00727	18,80	0,1249	0,0074	7,29	1 : 1,01
7.	38,9	0,4250	0,0096	17,49	0,1690	0,0099	6,96	1 : 1,63
8.	47,1	0,4723	0,0107	16,05	0,1829	0,0107	6,22	1 : 1,00
9.	65,2	0,5871	0,0133	14,44	0,1907	0,0112	4,68	1 : 0,84

Anode: Platin-U-Rohr vom Durchmesser $d = 2$ mm.

Eingetauchte Länge ca. 12 mm; Oberfläche $= 2 \times 3 \cdot 14 \times 1 \times 12 = 0{,}75$ qcm.

Versuche über den Einfluss der Stromdichte auf die Elektrolyse der Acetursäure.

5 ccm Lösung, enth. 3 g Na-Salz + 0,2 g Säure. Berechnet auf Acetursäure: 3,42 n. Anode: Platin-U-Rohr; Oberfl. 0,75 qcm.

No	Amp./cm²	Amp	Min.	Temp.	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2 F	g NH_3	NH_3	NH_3 F	$CO_2 : NH_3$
1.	2,6	30,5		22°	0,3480	0,0079	18,267	0,1333	0,0078	6,997	1 : 0,992
2.	2,0	30,3		21°	0,3311	0,0075	17,494	0,1269	0,0075	6,709	1 : 0,993
3.	1,3	31,1		19°	0,3251	0,0074	16,735	0,1297	0,0076	6,677	1 : 1,032
4.	0,6	30,7		19°	0,3033	0,0069	15,824	0,1327	0,0078	6,923	1 : 1,133
5.	0,3	31,5		15°	0,3241	0,0074	16,472	0,1336	0,0078	5,807	1 : 1,054

Betrachtet man die Tabelle der Versuche über den Einfluss der Strommenge, so ist auffallend die Steigerung der Stromausbeuten an Kohlendioxyd und Base gegenüber den analogen Versuchen des Glykokolls; die erstere ist mehr gesteigert, dem-

nach ist auch das Verhältnis Mol. CO_2: Mol. NH_3 geändert. Wie die Tabelle zeigt, entsprechen die CO_2 -und Basenausbeuten fast genau dem Verhältnis 1 : 1. Was man bei der Glykokollelektrolyse nur ganz kurz nur bei den ersten 5 Amp. Min. beobachten konnte, erstreckt sich hier bis ca. 50 Amp. Min. Die Beobachtungen sprechen für eine *Kolbe*'sche Reaktion, aber nicht für die echte, die nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH \\ CH_3CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH \end{matrix} + O + 2\,F = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

44 g CO_2/F und 17 g NH_3 (die Base als NH_3 gerechnet) pro Farad geben müsste. Vielmehr haben wir die *Hofer-Moest*'sche Reaktion vor uns, die nach *Fichter* und *Krummenacher* (Helv. I, S. 161 [1918]) viel leichter eintritt, d. h. dann, wenn die Verhältnisse für eine echte *Kolbe*-Reaktion ungünstig sind.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + O + 2\,F = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOOH = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2$$

ergibt:

2 F 1 Mol. CO_2 : 1 Mol. Base
1 F 22 g CO_2 : 8,5 g NH_3

Verhältnis 1 : 1.

Den theoretischen Werten von 8,5 g für NH_3 und 22 g für CO_2 stehen die gefundenen von 7,776 g NH_3/F resp. 20,2 g CO_2/F gegenüber.

Dass die Base $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ der weiteren Oxydation standhält, ist nicht anzunehmen; wie beim Glykokoll nähert man sich mit steigernder Strommenge einem vollkommen oxydativen Abbau, was sich in abnehmender Ausbeute von CO_2 und NH_3 pro Farad sowie in der Änderung des Verhältnisses von Mol. CO_2 zu Mol. NH_3 zeigt. Ebensowenig ist anzunehmen, dass die Base $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ bei der Destillation mit Baryumhydroxyd intakt bleibt, vielmehr dürfte sie, wie auch schon teilweise bei der Elektrolyse, entacetyliert und die unbekannte Base $NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ in Formaldehyd und Ammoniak gespalten werden.

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH + H_2O = CH_3 \cdot COOH + NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$$
$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH = NH_3 + CH_2O.$$

Gestützt sind die Hypothesen durch die Beobachtung, dass die Basen beim Abdestillieren nur langsam übergehen, trotzdem

das in Salzsäure aufgefangene Destillat, wie spätere Analysen zeigen werden, reines Ammoniumchlorid ist. Ferner beobachteten *Reinking, Labhardt* und *Dehmel* (B. **38,** S. 1077 [1905]), dass die von ihnen dargestellte aminomethylschweflige Säure $NH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO \cdot OH$ mit Natronlauge Ammoniak abspaltet.

Die zur Analyse gebrachten Chlorhydrate gaben folgende Zahlen:

Angew. Subst.	0,6817 g	AgCl 1,8253 g
		Cl 66,24 %
Angew. Subst.	0,2180 g	AgCl 0,5834 g
		Cl 66,21 %
Angew. Subst.	0,1395 g	AgCl 0,5338 g
		Cl 65,6 %

Als übrige Oxydationsprodukte waren nachzuweisen:

1. Essigsäure, durch Verseifung der Acetylgruppe entstanden. Grösstenteils vollzieht sie sich bei der Destillation der Basen mit Bariumhydroxyd; dass dieselbe aber schon während der Elektrolyse stattfindet, beweist der Geruch des Elektrolyten nach Essigsäure. Das Auftreten von freier Essigsäure im Elektrolyten beeinflusst die gefundenen Zahlen in dem Sinne, dass die CO_2-Ausbeute pro Farad, infolge der Fähigkeit der Essigsäure zu einer *Kolbe*'schen Reaktion, gesteigert wird. Die geringe Konzentration der Essigsäure lässt aber die Beeinflussung durch diese Nebenreaktion nur in geringem Masse zu.

2. Formaldehyd.

3. Ameisensäure, letztere durch Oxydation des Formaldehydes entstanden.

Zusammenfassung.

1. Durch Acidifizierung der NH_2-Gruppe des Glykokolls gelingt es, dasselbe gegen den elektrolytischen Sauerstoff widerstandsfähiger und für eine Peroxydbildung geeigneter zu machen. Zur Acidifizierung wurde die $CH_3 \cdot CO$-Gruppe eingeführt.

2. Die Beobachtungen sprechen für eine Alkoholbildung nach *Hofer-Moest.*

3. Die Oxydation erfolgt vermutlich an der Carboxylgruppe unter Bildung einer Persäure, die nach folgendem Schema zerfällt:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + O = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOOH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOOH = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH + CO_2$$

durch verseifende Wirkungen bei der Elektrolyse und bei der Destillation mit Bariumhydroxyd:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH + H_2O = CH_3 \cdot COOH + NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$$

unbeständig:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot OH = CH_2O + NH_3.$$

Elektrolyse der Aminobuttersäure und ihrer Derivate.

Von der Überlegung ausgehend, dass der Kohlenwasserstoffrest des Glykokolls wegen des Vorhandenseins einer $-CH_2$-Gruppe der direkten Oxydation zugängig ist, suchte ich nun eine von dieser Schwäche freie Aminosäure und wählte als solche die α-Aminoisobuttersäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C - (NH_2) - COOH.$$

Zunächst wurde die freie Säure in neutraler und schwefelsaurer Lösung und nach Acidifizieren der NH_2 Gruppe durch den p-Tolylsulfo- resp. Benzolsulforest wurden auch noch die Natriumsalze der betreffenden Derivate elektrolysiert.

Zur Darstellung der α-Aminoisobuttersäure wurde wie folgt verfahren:

Darstellung der α-Aminoisobuttersäure.

Zur Darstellung des α-Aminoisobutyronitrils hat sich die eine Vorschrift von *Dubsky-Wensink* (B. **49,** S. 1134 [1916]) als die geeignetste erwiesen:

110 g Ammoniumchlorid werden mit 116 g Aceton und 300 ccm Äther übergossen und unter Abkühlung und Turbinieren wird eine Lösung von 140 g Kaliumcyanid in 200 ccm Wasser zufliessen gelassen und 4—7 Stunden geschüttelt. Die hellgelbe ätherische Lösung wird abgehoben und die wässerige Schicht noch zweimal ausgeäthert. Das mit Pottasche getrocknete Öl wird im Vakuum bei 51—52° und 15 mm Druck destilliert und ergab reines α-Aminoisobutyronitril in guter Ausbeute:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + KCN + NH_4Cl = NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN + KCl + H_2O\,.$$

Um aus dem Nitril die Säure zu erhalten, wurde dasselbe mit konzentrierter Salzsäure verseift und in das Chlorhydrat der α-Aminoisobuttersäure übergeführt:

$$NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN + 2\,HCl + 2\,H_2O = HCl \cdot NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH + NH_4Cl\,.$$

Die Verseifung verläuft sehr glatt und heftig und hat unter gutem Rühren zu geschehen. Der Kristallbrei wird zur Trockene eingedampft und das Chlorhydrat der α-Aminoisobuttersäure durch Extraktion mit absolutem Alkohol vom gebildeten Ammoniumchlorid getrennt. Nach mehrmaligem Trocknen und Extrahieren mit absolutem Alkohol wurde zur Kontrolle der Reinheit eine Chlorbestimmung des Chlorhydrats der Säure gemacht:

1,3826 g angew. Subst. ergaben 1,4500 g AgCl
$C_4H_9O_2N \cdot HCl$ ber. 25,25 % Cl
gef. 25,76 % Cl

Das reine α-Aminoisobuttersäure-Chlorhydrat wird zur Gewinnung der freien Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von den gelösten Silberverbindungen befreit; aus der klaren Lösung kristallisiert beim Eindampfen die freie α-Aminoisobuttersäure in schönen Kristallen aus.

Als Hauptprodukt traten bei der Elektrolyse der freien α-Aminoisobuttersäure in schwefelsaurer Lösung Aceton und Ammoniak auf. Ersteres wurde erkannt am Geruch und als Jodoform nachgewiesen und isoliert. Das NH_3 wurde in Salzsäure destilliert und als Chlorhydrat analysiert.

0,8412 g angew. Subst. ergaben 2,2527 g AgCl
gef. Cl 66,18 %, somit reines Ammoniumchlorid.

Elektrolyse der Aminoisobuttersäure in neutraler und schwefelsaurer Lösung.

2 g $NH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ in 10 ccm Elektrolyt.
Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 1,25 qcm.
0,5 Amp.; Temp. 15°; Stromdichte = 0,4 Amp./qcm.

No.	Elektrolyt	Amp.-Min.	g CO_2	Mol CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol NH_3	NH_3/F	$CO_2 : NH_3$
1.	n. H_2SO_4	55,2	0,5097	0,01158	14,836				
2.	n. H_2SO_4	68,7	0,5945	0,0135	13,854				
3.	2-n. H_2SO_4	52,2	0,4747	0,0108	14,559	0,1610	0,0095	4,935	1 : 0,875
4.	neutral	53,7	0,4862	0,01105	14,495	0,1674	0,0098	4,991	1 : 0,892

Die in der Tabelle angegebenen Werte stimmen gut mit der oxydativen Zerstörung nach der Gleichung

$$NH_2 \cdot C(CH_3)_2COOH + O + 2\,F = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2 + NH_3$$

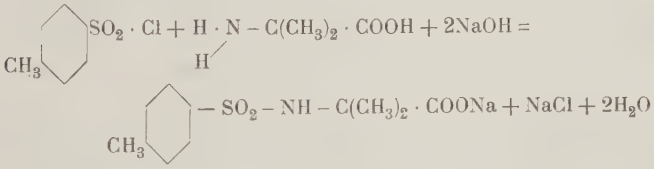
überein. Es ist wahrscheinlich, dass neben der Oxydation am α-Kohlenstoff die Molekel noch anderweitig angegriffen wird. Es zeigt sich dieselbe Tatsache, wie sie bei Glykokoll beobachtet wurde, dass sobald bei verlängerter Elektrolyse eine allgemeine Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd und des Wasserstoffs zu Wasser eintritt, die CO_2-Ausbeute und die NH_3-Ausbeute/F bedeutend heruntergedrückt werden.

Hier eine Parallele zu ziehen zwischen der elektrolytischen Oxydation der α-Aminobuttersäure mit der biologischen geht kaum an, da α-Aminoisobuttersäure als Abbauprodukt der Eiweisstoffe nicht bekannt ist.

Darstellung der p-Tolylsulfaminoisobuttersäure.

Die Darstellung von α-Acetaminoisobuttersäure nach *Gustav Helsing* (B. **37,** S. 1921 [1904]) ging nicht gut. Es wurde deshalb die Acidifizierung auf anderem Wege versucht, mit der Hoffnung durch einen Tolylsulforest eine stärkere und wirksamere Azidifizierung der Molekel herbeiführen zu können.

Paratolylsulfochlorid wurde in schwach alkalischer Lösung mit einer äquivalenten Menge von α-Aminoisobuttersäure auf dem Wasserbade kondensiert. Die Reaktion verläuft glatt, analog der Bildung von Benzolsulfaminoessigsäure nach *H. Ihrfeld* (Ber. **22,** S. 622 [1889]), unter Bildung von p-Tolylsulfo-α-Aminoisobuttersäure nach folgender Gleichung:



Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt die schwerlösliche Säure aus und kann durch Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt werden.

I. 0,2210 g Subst. gaben 0,4165 g CO_2 und 0,1156 g H_2O.
II. 0,4805 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 3,76 ccm 0,5-n. HCl.
III. 0,1075 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0978 g $BaSO_4$

$C_{11}H_{15}O_4NS$; ber. C 51,37 %, H 5,83 %, N 5,44 %, S 12,45 %
gef. I. C 51,39 %, H 5,83 %, — —
II. — — N 5,47 %, —
III. — — — S 12,49 %

Die Säure, der die Formel

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$$

zukommt, kristallisiert in weissen, langen Nadeln vom Smp. 147°. Das Natriumsalz der Säure wurde durch Neutralisation derselben erhalten und bildet eine äusserst lösliche, schlecht definierbare, filzige Kristallmasse, die nicht weiter analysiert wurde. Gestützt auf die Beobachtung bei der Acetursäure, wo es gelang, den basischen Teil der Molekel durch Acidifizieren von dem elektrolytischen Sauerstoff zu schützen, erwarteten wir bei der Elektrolyse der p-Tolylsulfamidoisobuttersäure einen ähnlichen Erfolg.

Die Erwartungen traten insofern nicht ein, als das Molekül oxydativ so stark zerstört wird, dass Schwefelsäure frei wird. Durch die sofort eintretende saure Reaktion an der Anode wird um das Platin-U-Rohr herum aus dem leichtlöslichen Natriumsalz die schwerlösliche freie Säure in Freiheit gesetzt, wodurch die Elektrolyse natürlich sehr gestört wird.

Elektrolyse von p-Tolyl-sulfamidoisobuttersäure.

1 g Natriumsalz in 5 ccm Wasser.

Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 0,75 qcm.

Amp. Min.	Amp./ qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	g H_2SO_4	Mol. H_2SO_4	H_2SO_4/F	CO_2 : NH_3 : H_2SO_4
57.5	1.3	0.1542	0.0035	4 293	0.0109	0.0006	0.030	0.0502	0.0005	1.397	5 83 : 1 : 0 83
62 8	0.26	0.0247	0.00056	0.628				0.0071	0.0007	0.018	8.00 : 1

Die aus der Tabelle zu ersehende hohe Ausbeute an Schwefelsäure und Ammoniak und die relativ niedrige CO_2-Bildung pro Farad deuten auf einen vollständigen oxydativen Abbau. Bei niedrigerer Stromdichte ist der Angriff gering, aber trotzdem keine *Kolbe*'sche Reaktion zu konstatieren.

Infolge dieser ungünstigen Erfahrungen und von der Überlegung ausgehend, dass durch Methylieren das letzte bewegliche leicht oxydierbare Wasserstoffatom zu entfernen sei, wurde das Benzolsulfoderivat selbst überhaupt nicht elektrolysiert, sondern dazu verwendet, das am Stickstoff methylierte Produkt darzustellen:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH + J \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH + HJ$$

Auch hier aber sind die elektrolytischen Ergebnisse ähnlich wie bei dem Tolylsulfoderivat; es tritt oxydativer Abbau ein unter Bildung der Spaltstücke, ungefähr in dem Verhältnis, wie sie in der Verbindung selbst vorkommen. Irgendwelche Schlüsse von besonderem Interesse lassen sich nicht ziehen.

Darstellung der α-Benzolsulfaminoisobuttersäure.

Die Darstellung der α-Benzolsulfaminoisobuttersäure ist derjenigen der α-p-Toluolsulfaminoisobuttersäure vollständig analog. 25 g α-Aminoisobuttersäure wurden mit der äquivalenten Menge Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung kombiniert und das Derivat in guter Ausbeute vom Schmelzpunkt 144° erhalten.

Analyse:

I. 2,2804 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 17,85 ccm 0,5-n. HCl.
II. 0,1779 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1730 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_{13}O_4NS$ ber. N 5,75 %, S 13,16 %;
gef. N 5,48 %, S 13,36 %.

Darstellung der N-Methyl-α-Benzolsulfaminoisobuttersäure.[1])

20 g Benzolsulfaminoisobuttersäure wurden mit 15 g Jodmethyl und 7 g Natriumhydroxyd in einer Lösung von 50 ccm Wasser 4—6 Stunden in einem Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und das methylierte Produkt durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heissem Wasser wird ein Produkt vom Schmelzpunkt 171° erhalten, das schwerlöslich in kaltem

[1]) Vgl. *E. Fischer* und *M. Bergmann*, A. **398**, S. 118 (1903) Darst. von p-Toluolsulfosarkosin.

Wasser und leichtlöslich in heissem Wasser ist und in Nadeln kristallisiert.

Analyse:

I. 0,1315 g Subst. gaben 0,2494 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
II. 2,2829 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 18,00 ccm 0,5-n. HCl.
III. 0,2786 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,2786 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{15}O_4NS$ ber. C 51,37 %, H 5,83 %, N 5,44 %, S 12,45 %
gef. I. C 51,73 %, H 5,61 %, — —
II. — — N 5,15 %, —
III. — — — S 12,61 %

Elektrolyse von $C_6H_5O_2 \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$.

0,7 g Natriumsalz in 5 ccm Wasser. 1 Amp.
Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 0,75 qcm.

Amp. Min	Amp./ qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	g H_2SO_4	Mol. H_2SO_4	H_2SO_4/F	$CO_2 : NH_3 : H_2SO_4$
21.38	1.3	0.0692	0.00157	5.181	0.00483	0 00029	0.369	0.0217	0 00023	1.630	5.4 : 1 : 0.779
160.7	1.3	0 5487	0.01247	5.466	0.0210	0.0013	0.219	0 1978	C.0021	1.970	9.59 : 1 : 1.534

Elektrolyse der Diglykolamidsäure.

Bevor zur Elektrolyse des höheren Homologen des Glykokolls, des Alanins, geschritten wurde, wurde das Verhalten einer Aminodicarbonsäure, nämlich der Diglykolamidsäure und des N-Methylderivates derselben, der Methyliminodiessigsäure, in dieser Hinsicht untersucht. Ich ging dabei von folgender Überlegung aus. Von allen bisher untersuchten Aminosäuren gab die Acetursäure den besten Erfolg, die höchsten Kohlendioxydausbeuten pro Farad: aber sie leidet am Übelstand, dass die Acetylgruppe in ihr nicht genügend fest gebunden ist. Um nun dem Glykokoll den nötigen Säurecharakter zu verleihen, scheint es am natürlichsten, den Essigsäurerest durch Vermittlung seiner CH_2-Gruppe einzufügen. In der Tat ist die Diglykolamidsäure $NH(CH_2COOH)_2$ eine einbasische Säure. Ihr N-Methylderivat sollte den Angriff möglichst vom Stickstoff ablenken.

Darstellung der Diglykolamidsäure.[1])

Mischt man eine wässerige Lösung von 1 Mol. Hexamethylen-Tetramin mit einer solchen von 6 Mol. Blausäure, so entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_{12}N_4 + 6\,HCN = 3\,NH(CH_2CN)_2 + NH_3$$

das der Diglykolamidsäure zugrunde liegende Nitril, das Aminodiacetonitril.

Um die Bildung von Nebenprodukten zu verhüten, ist es notwendig, das sich bildende Ammoniak zu neutralisieren, was am besten durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Schwefelsäure geschieht. Ist der Säurezusatz zu gering, so färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun und die Ausbeute an Nitril sinkt stark. Bleibt hingegen das Reaktionsgemisch immer schwach sauer, so hat man nach mehrtägigem Stehen im Eiskasten einen fast farblosen, dicken Brei von Kristallen des Aminoacetonitrils. Nach dem Absaugen wurde das Nitril mit einer berechneten und genau gewogenen Menge von Bariumhydroxyd verseift. Nach beendigter Verseifung, was sich am Aufhören des Ammoniakgeruches zu erkennen gibt, wurde die bekannte Menge des Bariumions mit der berechneten Menge von Schwefelsäure gefällt, filtriert, die Lösung eingeengt und die auskristallisierte Diglykolamidsäure durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Zur Kontrolle der Reinheit wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

I. 0,8859 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 13,44 ccm 0,5-n. HCl.
II. 0,7957 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 12,14 ccm 0,5-n. HCl.
$C_4H_7O_4N$ ber. N 10,52 %
gef. N 10,50 %, 10,68 %.

Zur Elektrolyse gelangte das Natriumsalz; es wurde durch Neutralisation einer konzentrierten Lösung von Diglykolamidsäure mit 2-n. Natronlauge dargestellt. Beim Eindunsten kristallisiert das leichtlösliche Natriumsalz aus, das durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und zur Analyse gebracht wurde.

1,2142 g Subst. verloren bei 110° 0,1264 g Wasser und gaben 0,4997 g Na_2SO_4;
$C_4H_6O_4NNa \cdot H_2O$ ber. H_2O 10,4 %, Na 13,28 %
gef. H_2O 10,41 %, Na 13,31 %.

[1]) Vgl. *Eschweiler*, A. 278 S. 529 (1894).

Elektrolyse der Diglykolamidsäure.

10 cm³ Lösung, enth. 3,5 gr. $NH\begin{matrix}CH_2COONa\\CH_2COOH\end{matrix}H_2O$

Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 1.25 qcm; 1 Amp.

No.	Amp. Min.	gr. CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F.	gr. NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	NH_3: CO_2
1.	3,92	0,0429	0,0009	17,521				
2.	7,7	0,0702	0,0016	14,596	0,0065	0,000385	1,360	1 : 4,1
3.	7,3	0,0669	0,0015	14,672	0,0062	0,000365	1,360	1 : 4,1
4.	8,06	0,0744	0,0017	14,778	0,0072	0,00042	1,425	1 : 4,02
5.	12,6	0,1066	0,0024	13,544	0,0096	0,00056	1,228	1 : 4,28
6.	25,2	0,2027	0,0046	12,877	0,0179	0,00105	1,139	1 : 4,36

Betrachtet man die in der Tabelle über den Einfluss der Strommenge auf die Elektrolyse des diglykolamidsauren Natriums zusammengestellten Werte, so kann man daraus keine weiteren Schlüsse ziehen, als dass wir hier wieder einen raschen oxydierenden Abbau vor uns haben. Schon die relativ konstanten und der Bruttoformel entsprechenden Verhältnisse von Mol. CO_2: Mol. NH_3 zeigen, dass auch bei grösseren Strommengen die Verhältnisse sich nur wenig ändern, eine Änderung, deren Ursache nur die Abnahme der Konzentration der zur Elektrolyse gelangten organischen Substanz sein kann. Wohl deutlich wird folgende Oxydationsgleichung durch die gefundenen Werte bestätigt:

$$NH\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + CO + 12\,F = 4\,CO_2 + NH_3 + 2\,H_2O$$

12 F geben 4×44 g $CO_2 = 176$ g und 17 g NH_3
1 F gibt 14,6 g CO_2 und 1,4 g NH_3.
Mol. CO_2 : Mol. $NH_3 = 4 : 1$.

Greift man die unter Elektrolyse No. 4 gewonnenen Werte der Tabelle heraus, so stehen die gefundenen Zahlen:

Mol. CO_2: Mol. $NH_3 = 4{,}0 : 1$ und $CO_2/F = 14{,}7$ g sowie
$NH_3/F = 1{,}42$ g

den oben angegebenen berechneten ausserordentlich nahe.

Im Durchschnitt ist die Verhältniszahl von CO_2 etwas zu gross, oder besser gesagt, scheint bei der Elektrolyse der Stickstoff in Form kurzlebiger Zwischenprodukte zunächst noch gebunden zu sein; welcher Art aber diese Bindung ist, kann man nicht mit Bestimmtheit sagen. Nur in der allerersten Elektrolyse steigt die CO_2-Ausbeute so hoch, dass man an eine *Kolbe*'sche Reaktion denken könnte: dieses Resultat ist aber wegen der geringen gewogenen Mengen unsicher.

Infolge der bei der Diglykolamidsäure gemachten ungünstigen Erfahrungen wurde nun versucht, das Acetylderivat derselben herzustellen, das sich wie Acetursäure verhalten sollte.

Alle direkten Acetylierungsmethoden versagten; mit Essigsäureanhydrid zersetzt sich die Säure unter Kohlendioxydentwicklung und Schwärzung.

Nach *W. I. A. Jongkees* (Rec. d. travaux chimiques **27,** p. 287 [1908]) wurde aus der freien Säure $NH\langle^{CH_2 \cdot COOH}_{CH_2 \cdot COOH}$ das Chlorhydrat, und aus demselben durch Verestern der Methylester dargestellt, $HCl \cdot NH\langle^{CH_2 \cdot COOCH_3}_{CH_2 \cdot COOCH_3}$. Aus dem Esterchlorhydrat wurde durch eine äquivalente Menge Kalilauge, durch Ausäthern und Destillieren in Vakuum der freie Ester dargestellt, der sich mit Essigsäureanhydrid leicht acetylieren lässt. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure und des überschüssigen Anhydrids wurde das Acetylderivat durch Vakuumdestillation gereinigt und aus Alkohol kristallin vom Schmelzpunkt 84° erhalten.

Versuche, durch kalte Verseifung des Esters mit Bariumhydroxyd die Acetiminodiessigsäure zu erhalten, misslangen. In der Kälte schon nach einigem Stehen und stark beim Erwärmen greift die Verseifung an der Acetylgruppe an und es tritt der Geruch nach Essigsäure auf.

Darstellung der Methyliminodiessigsäure.[1])

Zur Darstellung des Nitrils der Methyliminodiessigsäure verfährt man in folgender Weise: In einer Druckflasche lässt

[1]) Vgl. *Eschweiler*, A. **279**, S. 39 (1894).

man 1 Mol. Methylamin in ca. 30 % iger wässeriger Lösung und 2 Mol. Methylencyanhydrin in 40 % iger Lösung aufeinander einwirken. Die Lösung erwärmt sich, wird braun und bleibt einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit kann mit Äther der wässerigen Lösung ein Öl entzogen werden, das bei 20 mm Druck zwischen 40 und 80° destilliert. Durch Fraktionieren kann das Nitril nicht rationell gereinigt werden. Das unreine Produkt wurde mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd verseift, das Bariumion mit Schwefelsäure gefällt, das Filtrat eingeengt und die auskristallisierende Methyliminodiessigsäure, analog der Darstellung der Diglykolamidsäure, durch Umkristallisieren aus Wasser zu reinigen versucht. Analysen ergaben, dass nebenbei viel Methylglykokoll (Sarkosin) entstanden war, und dass, um ein vollständig reines Produkt zu erhalten, die Säure über das Kupfersalz gereinigt werden muss; das sehr schwer lösliche methyliminodiessigsaure Kupfer lässt sich leicht und vollständig vom leichtlöslichen Sarkosinkupfer trennen.

1,0634 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 14,64 ccm 0,5-n. HCl
$C_5H_9O_4N$ ber. N = 9,52 %;
gef. 9,61 %; Schmelzpunkt der Säure = 226°.

Zur Elektrolyse wurde das Natriumsalz verwendet. Da dieses nicht kristallinisch zu erhalten war, wurde es dargestellt durch Neutralisation von reiner Methyliminodiessigsäure mit einem Äquivalent titrierter Natronlauge entsprechend der Gleichung:

$$CH_3 \cdot N\begin{matrix}CH_2 \cdot COOH \\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix} + NaOH = CH_3 \cdot N\begin{matrix}CH_2 \cdot COONa \\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix} + H_2O$$

Die Lösung dieses Natriumsalzes reagiert alkalisch.

Elektrolyse von Methyliminodiessigsaurem Natrium.

5 ccm Lösung enthalten 2,0 g freie Säure.
1,36-n. Na-Salzlösung. 0,5 Amp.
Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 1,25 qcm.

No.	Amp. Min.	Amp./qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g N	Mol. N	N/F	Base : CO_2
1.	3,29	0,52	0,0368	0,00083	17,907	0,0025	0,00018	1,226	1 : 4,61
2.	5,08	0,41	0,0556	0,00126	17,522	0,0039	0,00028	1,235	1 : 4,50
3.	10,84	0,43	0,1140	0,0026	16,837	0,0077	0,00055	1,137	1 : 4,72
4.	15,61	0,42	0,1455	0,0033	14,932	0,0112	0,0008	1,149	1 : 4,12
5.	16,80	0,44	0,1579	0,0036	15,053	0,0112	0,0008	1,067	1 : 4,50
6.	22,85	0,45	0,2020	0,0046	14,153	0,0149	0,00106	1,044	1 : 4,30
7.	35,23	0,46	0,2699	0,00613	12,258	0,0213	0,0015	0,966	1 : 4,03
8.	56,19	0,46	0,4162	0,00945	11,858	0,0336	0,0024	0,957	1 : 3,93
9.	95,2	0,42	0,6062	0,0137	10,194	0,0502	0,0036	0,845	1 : 3,80

Die ähnlichen Verhältnisse wie sie bei der Elektrolyse der Diglykolamidsäure gefunden wurden, treffen wir hier bei der Methyliminodiessigsäure. An Stelle des bei der Diglykolamidsäure gefundenen Ammoniaks findet man bei der Methyliminodiessigsäure ein Gemenge von Methylamin und Ammoniak; ersteres herrscht vor.

Das Basengemisch mit absolutem Alkohol behandelt ergab:

In Alkohol löslich

I. 0,321 g angew. Subst. ergaben 0,6736 g AgCl
Cl = 51,80 %.

II. 0,3104 g angew. Subst. ergaben 0,6984 g AgCl
Cl = 55,66 %.

Letzteres Chlorhydrat, eine zweite Fraktion des in Alkohol löslichen Teiles, ist ein Gemenge der Chlorhydrate von NH_3 und CH_3NH_2.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Oxydationsgleichung:

$$CH_3 \cdot N\begin{matrix}\diagup CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH\end{matrix} + CO + 12\,F = CH_3 \cdot NH_2 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

bei ca. 15,6 Amp. Min. in den Vordergrund zu treten beginnt.

12 F = 4×44 g CO_2 = 176 g; 31 g CH_3NH_2 oder 14 g N
1 F = 14,6 g CO_2; 2,5 g CH_3NH_2 oder 1,15 g N
Mol. Base : CO_2 = 1 : 4.

Und gefunden wurden die Werte

14,93 g CO_2/F; 1,14 g N/F. N : CO_2 1 : 4,12.

Auch hier ist ein Zurückhalten des N beim Beginn der Elektrolyse und eine Mehrentwicklung von CO_2 pro Farad zu

beobachten. Der Unterschied ist beträchtlich; während die N-Bildung pro Farad mit 1,23 bis 1,49 g/F immer nahe der Theorie von 1,15 g N/F bleibt, beginnt die CO_2 mit ca. 18 g CO_2/F, so dass man wenigstens für die allererste Zeit an eine Art *Kolbe*'sche Reaktion denken könnte:

$$CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot COOH)_2 + O + 2\,F = CH_3 \cdot N\begin{matrix}CH_2 \cdot COOOH \\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix}$$

$$CH_3 \cdot N\begin{matrix}CH_2 \cdot COOOH \\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix} = CO_2 + CH_3 \cdot N\begin{matrix}CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix}$$

$$2\,F = 1\,CO_2\,;\ 1\,F = {}^1/_2\,CO_2 = 22\ g$$

Versuche über den Einfluss der Stromdichte auf die Elektrolyse des methyliminodiessigsauren Natriums.

5 ccm Lösung enthalten 2,0 g freie Säure = 1,36-n. Na-Salzlösung. Platin-U-Rohr; Oberfläche = 1,25 qcm.

No.	Amp./qcm	Amp. Min.	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g N	Mol. N	N/F	Base : CO_2
1.	1,6	9,71	0,1064	0,0024	17,543	0,0074	0,00053	1,223	1 : 4,54
2.	1,2	10,5	0,1099	0,0025	16,747	0,0082	0,00058	1,248	1 : 4,26
3.	0,8	9,62	0,1023	0,0023	17,025	0,0075	0,0054	1,258	1 : 4,29
4.	0,16	13,9	0,1234	0,0028	14,141	0,0090	0,00064	1,201	1 : 4,34

Säurekonzentrationsversuch.

Verhältnisse wie oben.

No.	El'lyt	Amp. Min.	Amp./qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g N	Mol. N	N/F	Base: CO_2
1.	Netral	25,92	0,8	0,2706	0,00615	16,712	0,0019	0,00014	1,167	1 : 4,5
2.	2-n.H_2SO_4	26,04	0,8	0,2684	0,00610	16,440	0,0020	0,00014	1,235	1 : 4,2

Jedoch das sofortige Einsetzen des theoretischen N-pro-F-Wertes beim Beginn der Elektrolyse beweist auf alle Fälle einen momentanen Zerfall der vermuteten Zwischenoxydationsprodukte. Unter diesen Verhältnissen ein solches isolieren zu wollen, ist aussichtslos und eine Hypothese über die Art des Abbaues wäre reine Spekulation. Der Versuch beweist ferner von neuem, wie

der, mit dem N-methyl-α-benzolsulfo-amino-isobuttersauren Natrium (S. 33), dass die Methylgruppe am Stickstoff die Absprengung als Ammoniak resp. als Methylamin nicht hindern kann.

Elektrolyse von β-Alanin und Benzoyl-β-Alanin.

Es war nun noch ein letzter Versuch in dieser Richtung zu unternehmen. Alle bisher untersuchten Aminosäuren und Aminosäureabkömmlinge tragen die Aminogruppe am α-Kohlenstoffatom; die so entstandene Atomgruppierung ist nicht genügend widerstandsfähig gegen den anodischen Sauerstoff, sei es, dass auf dem Wege über die *Hofer-Moest*'sche Reaktion Kohlendioxyd abgespalten und ein leicht zerfallender Aminoalkohol gebildet wird, sei es, dass der Sauerstoff sich zwischen Stickstoff und Kohlenstoff unter Bildung von Oxysäuren oder Aldehydsäuren eindrängt. Vielleicht konnte dieser schwache Punkt gedeckt werden durch weitere Entfernung der NH_2-Gruppe von der Carboxylgruppe. In dieser Absicht zog ich das β-Alanin

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

und sein Benzoylderivat

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

in den Kreis der Untersuchung.

Darstellung von β-Alanin.[1])

In 20 Gewichtteilen bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Ammoniaklösung wird ein Gewichtteil β-Jod-Propionsäure gelöst. Diese Lösung wird einige Wochen sich selbst überlassen- darauf mit Bleiglätte bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches in der Wärme behandelt und möglichst weit eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und aus dem Filtrat das Bleiion durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das klare Filtrat wird eingedampft und der halbfeste mit dickem Syrup durchtränkte Rückstand auf einem Tonteller einige Zeit sich selbst überlassen. Nachdem die Masse trocken geworden ist, wird sie in wenig Wasser gelöst und die Lösung durch Alkohol gefällt.

[1]) Vgl. *Mulder*, Ber. 9 S. 1902 (1876).

Wenn man vorsichtig verfährt, ist es auf diese Weise möglich, ca. $^1/_3$ der Gesamtmenge kristallin, resp. pulverig zu fällen. Der Rest ist syrupös und wahrscheinlich wegen Verunreinigungen verschiedener Art (Iminodipropionsäure) nicht fest zu erhalten. Um die zweite nicht kristallisierende Fraktion zu reinigen, wurde sie in das Alanin-Ester-Chlorhydrat übergeführt. (*Hoogewerff u. van Dorp* R. **10**; *Lengfeld u. Stieglitz* Am. **15,** 507). Zu diesem Zweck wurde die Masse zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Äthylalkohol im trockenen Salzsäurestrom auf dem Wasserbade verestert. Die alkoholische Lösung des β-Amidopropionsäureäthylesterchlorhydrats wurde im Vakuum eingedampft; die sich nach einiger Zeit bildende hygroskopische Kristallmasse des Esterchlorhydrats wurde abgenutscht und mit Silberoxyd in wässeriger Suspension in der Wärme behandelt. Nachdem alle Chlorionen an das Silber gebunden sind, wird filtriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Silberion vollständig befreit und die klare Lösung eingeengt. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade oder beim Eindunsten im Vakuumexsiccator kristallisiert das β-Alanin in grossen, wasserklaren Kristallen frei von Syrup aus. Das Produkt weist einen Schmelzpunkt von 198° auf; zur Kontrolle der Reinheit wurde eine Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl* gemacht:

0,5501 g Subst. verbraucht nach *Kjeldahl* 12,09 ccm 0,5-n. HCl
$C_3H_7O_2N$ ber. N = 15,73 %
gef. N = 15,38 %.

Elektrolyse von β-Alanin.

Versuche über den Einfluss der Strommenge: 5 g β-Alanin
25 ccm n. H_2SO_4.

Pro Elektrolyse 1 g $NH_2CH_2 \cdot CH_2COOH$, enthält 0,191 g NH_3. 0,5 Amp.; Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 0,75 qcm.

No.	Amp. Min.	Amp./qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2 F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3 F	CO_2 : NH_3
1.	6,8	0,66	0,0291	0,00066	6,851	0,00705	0,00042	1,801	1,80 : 1
2.	15,4	0,66	0,0611	0,00139	6,352	0,00119	0,0007	1,237	1,98 : 1
3.	37,9	0,66	0,1447	0,00329	6,112	0,0207	0,00122	0,876	2,69 : 1

Versuche über den Einfluss der Stromdichte (sonstige Verhältnisse wie oben.)

No.	Amp. Min.	Amp./qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	CO_2 : NH_3
1.	16,3	1,3	0,0673	0,0015	6,610	0,0126	0,0007	1,235	2,02 : 1
2.	25,1	0,26	0,1201	0,0027	7,660	0,202	0,0012	1,290	2,29 : 1

Der elektrolytische Oxydationsvorgang beim β-Alanin ist demjenigen des Glykokolls völlig analog. Wenn hier auch keine Parallelen gezogen werden können mit der biologischen Oxydation, da β-Aminosäuren als Abbauprodukte des Eiweiss nicht bekannt sind, so treffen doch die der Tabelle zu entnehmenden Zahlen für eine „oxydative Desaminierung" am ehesten zu. Dass von einer *Kolbe*'schen Reaktion — und das ist ja die Hauptfrage, um die sich die Arbeit dreht — nicht die Rede sein kann, beweisen die niedrigen Kohlendioxydausbeuten pro Farad.

Stellt man die Gleichung für die oxydative Desaminierung auf, so ergibt sich:

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + O + 2\,F = CHO - CH_2 - COOH + NH_3.$$

Die angenommene Aldehydsäure ist unbeständig und zersetzt sich unter Bildung von Acetaldehyd (vgl. *Wohl*, Ber. **33**, S. 2763 [1900]).

Wie sich die weitere Oxydation gestaltet, ist nicht aus den quantitativen Zahlen der Tabelle zu entnehmen, da die Verhältnisse durch Zusammensein von:

1. unverändertem β-Alanin;
2. Acetaldehyd;
3. Essigsäure in ein und derselben Elektrolysenflüssigkeit zu verwischt sind.

Als Elektrolysenprodukt wurden neben NH_3, Essigsäure und Formaldehyd nachgewiesen. Eine Analyse des Chlorhydrats der Base ergab:

0,115 g angew. Subst. AgCl 0,3049 g
gef. Cl = 65,59 %.

also ein nur wenig verunreinigtes Amoniumchlorid (ber. 66,24%).

Zerfällt die Aldehydsäure $CHO \cdot CH_2 \cdot COOH$ unter gleichzeitiger Oxydation

$$CHO \cdot CH_2 \cdot COOH + 3\,O + 6\,F = 2\,CO_2 + CH_2O + H_2O$$

und sieht man den Formaldehyd als Endprodukt der Elektrolyse an, so ergibt sich unter Herbeiziehen der ersten Gleichung

$8\,F = CO_2$ und $1\,NH_3$
$1\,F = 80 : 2$ g $CO_2 = 11{,}0$ g CO_2 und $2{,}1$ g NH_3.

Daraus ergibt sich das Verhältnis von Mol. CO_2 zu $NH_3 = 2 : 1$, und CO_2- und NH_3-Ausbeuten pro Farad, die den Werten der Tabelle nahestehen.

Darstellung des Benzoyl-β-Alanins.

Das Benzoyl-β-Alanin wurde dargestellt nach der Methode von *Schotten-Baumann*. 10 g β-Alanin in konzentrierter wässeriger Lösung wurde mit 16 g Benzoylchlorid, das kurz vorher destilliert worden war, und 5 g festem Natriumhydroxyd in 10 ccm wässeriger Lösung in der Kälte geschüttelt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt das Benzoylderivat vermischt mit viel Benzoësäure aus. Man filtriert, trocknet und extrahiert das Säuregemisch erschöpfend mit trockenem Benzin und wäscht, wenn das Benzin keine Benzoësäure mehr aufnimmt, noch zweimal mit Äther aus.

In schlechter Ausbeute, die auch durch Verwendung von Natriumbicarbonat (*E. Fischer*, B. **32,** S. 2454 [1899]) als Alkali nicht verbessert werden kann, erhält man das Benzoyl-β-Alanin, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 119° hat. Der Mischschmelzpunkt mit Benzoësäure bewies die Gegenwart eines Benzoylderivates, und die Analyse bestätigte die erwartete Formel:

Benzoësäure Schmelzpunkt 121,5°,
Benzoyl-β-Alanin Schmelzpunkt 119°
Mischschmelzpunkt mit Benzoësäure 90—92°.

Die Säure ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in heissem Wasser, wird von Äther merklich und von Benzin kaum gelöst.

I. 0,1797 g Subst. gaben 0,4081 g CO_2 und 0,0917 g H_2O
II. 0,4721 g Subst. verbrauchten nach *Kjeldahl* 4,97 ccm 0,5-n. HCl
$C_{10}H_{11}O_3N$ ber. C 62,17 %, H 5,64 %, N 7,29 %
gef. C 61,93 %, H 5,17 %, N 7,32 %.

Elektrolyse des Benzoyl-β-Alanins.

Infolge der unrationellen und schwierigen Darstellung dieser Verbindung konnten nur geringe Mengen zur Elektrolyse verwendet werden, und eine erschöpfende Untersuchung war kaum zu bewerkstelligen.

Soviel kann indessen der Tabelle entnommen werden, dass eine Spaltung zwischen dem aromatischen Kern und der aliphatischen Seitenkette erfolgen. Die Braunfärbung des Elektrolyten deutet auf Phenol; wie die aliphatische Kette abgebaut wird, haben wir bei den Untersuchungen über das β-Alanin gesehen. Das Verhältnis von CO_2 zu NH_3 ist bei beiden Verbindungen das ähnliche; nämlich ca. 2 Mol. CO_2 zu 1 Mol. NH_3.

Die niedrigeren Ausbeuten pro Farad deuten auf geringe Oxydierbarkeit und Eingriff des elektrolytischen Sauerstoffs im Benzolkern.

Elektrolyse von Benzoyl-β-Alanin.

5 g Natriumsalz in 10 ccm Wasser gelöst, davon je 5 ccm Lösung elektrolysiert.

0,5 Amp.; Anode: Platin-U-Rohr; Oberfläche = 0,75 qcm.

No.	Amp.Min.	Amp./qcm	g CO_2	Mol. CO_2	CO_2/F	g NH_3	Mol. NH_3	NH_3/F	CO_2 : NH_3
1.	11,1	0,66	0,0144	0,00033	2,077				
2.	48,3	0,66	0,0659	0,00149	2,186	0,0127	0,00075	0,422	1,98 : 1
3.	51,5	0,66	0,0675	0,00153	2,096	0,0135	0,00079	0,421	1,92 : 1

Zusammenfassung.

1. Das Glykokoll wurde elektrolytisch oxydiert. Die von früheren Autoren für Äthylendiamin gehaltenen organischen Basen sind ein Gemenge von Mono-, Di- und Trimethylamin, entstanden durch Kondensation des gebildeten Formaldehyds mit Ammoniak, infolge der thermischen Wirkung der Anode.

2. Eine Analogie der biologischen und der elektrolytischen Oxydation wurde festgestellt.

3. Es gelingt nicht, eine *Kolbe*'sche Reaktion hervorzurufen, weil eine Hauptbedingung derselben, Widerstand des Kohlenwasserstoffrestes der Säure gegen den anodischen Sauerstoff, nicht erfüllt ist.

4. Acetursäure wurde als Natriumsalz elektrolysiert; es tritt vermutlich Alkoholbildung nach *Hofer-Moest* ein, wie die relativ hohe Kohlendioxydausbeute beweist. Der entstandene Acetaminoalkohol zerfällt aber in seine Komponenten Essigsäure, Ammoniak und Formaldehyd.

5. α-Aminoisobuttersäure wurde elektrolysiert; es findet Abbau in Aceton und Ammoniak statt.

6. α-p-Tolylsulfoaminoisobuttersäure wurde dargestellt und elektrolysiert; es tritt aber keine *Kolbe*'sche Synthese, sondern völliger Abbau ein.

7. Das Benzolsulfoderivat der α-Aminoisobuttersäure wird dargestellt.

8. Die α-Benzolsulfaminoisobuttersäure wird methyliert und das Produkt der elektrolytischen Oxydation unterworfen; aber auch hier lässt sich die gänzliche Spaltung der Molekel und der Verlust von Ammoniak und Schwefelsäure konstatieren.

9. Diglykolamidsäure wurde elektrolysiert, sowie die Methyliminodiessigsäure. Das Ergebnis ist in beiden Fällen ein rascher oxydativer Abbau; die Methyliminodiessigsäure liefert dabei Methylamin statt Ammoniak.

10. Die Elektrolyse von β-Alanin ergibt trotz der grösseren Entfernung von NH_2 und COOH doch völlige Spaltung und reichliche Ammoniakbildung von Anfang an.

11. Benzoyl-β-Alanin wurde dargestellt und der elektrolytischen Oxydation unterworfen. Aber auch in diesem Falle wird sofort Ammoniak abgespalten und es tritt oxydative Zerstörung, aber keine Synthese ein.

12. Alle Behauptungen der Literatur, wonach Aminosäuren zu elektrosynthetischen Reaktionen nach *Kolbe* geeignet sein sollen, sind i r r t ü m l i c h; es bestätigt sich damit von neuem die Auffassung der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese als ein über Peroxyde führender Oxydationsvorgang, der nur dann zum Ziele führt, wenn die betreffenden Säuren selbst Peroxyde geben können.

13. Übersicht der in dieser Arbeit neu beschriebenen Substanzen:

Acetursaures Natrium $C_4H_6O_3N\,Na \cdot 3\,H_2O$.

p-Tolylsulfoaminoisobuttersäure $C_{11}H_{15}O_4NS$;
Schmelzpunkt 147°.

Benzolsulfoaminoisobuttersäure $C_{10}H_{13}O_4NS$;
Schmelzpunkt 144°.

N-Methyl-Benzolsulfoaminoisobuttersäure $C_{11}H_{15}O_4NS$;
Schmelzpunkt 171°.

Diglykolamidsaures Natrium $C_4H_6O_4N\,Na \cdot H_2O$.

Benzoyl-β-Alanin $C_{10}H_{11}O_3N$; Schmelzpunkt 119°.

Vita.

Ich, *Max Schmid,* bin am 17. Oktober 1894 in Basel als Sohn des *Jakob Schmid,* Dir. d. Ges. f. Chem. Ind. in Basel, und dessen Ehefrau *Amalia* geb. *Paganini* geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, sowie die Untere und Obere Realschule, an welch letzterer ich im Oktober 1913 die Maturität bestand.

Vom Wintersemester 1913/14 bis und mit Wintersemester 1915/16 war ich an der Universität Basel immatrikuliert und arbeitete mit grosser Unterbrechung durch den Grenzdienst mein anorganisch-chemisches Pensum durch. Nach dem anorganischen Vorexamen liess ich mich an der Universität Genf immatrikulieren, wo ich im organischen Laboratorium von Herrn Prof. *A. Pictet* die vorgeschriebenen organischen Arbeiten erledigte. Der Tod meines Vaters im Februar 1918 veranlasste mich, meine Studien in Basel fortzusetzen und zu beendigen.

Seit dem Sommersemester 1918 widmete ich mich an der anorganischen Abteilung des chemischen Institutes der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. *F. Fichter,* und vom Wintersemester 1918/19 an als Privatassistent in dessen Privatlaboratorium der Ausarbeitung dieser Arbeit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. *Fichter* für seine Ratschläge, Wohlwollen und Geduld meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit, die durch die Kriegsmobilmachung und die darauffolgenden Aktivdienste störend unterbrochen wurde, besuchte ich die Vorlesungen und Practica der Herren: *F. Fichter, H. Rupe, A. Pictet, Ph. A. Guye, A. Hagenbach, H. Veillon, H. Zickendraht, C. Schmidt, H. Preiswerk, H. Kreis* und *P. Ruggli.*

Allen diesen Herren spreche ich meinen besten Dank aus.